

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/074869 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**A61K 7/075**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003318

(22) Date de dépôt international :  
21 décembre 2004 (21.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0400026 5 janvier 2004 (05.01.2004) FR  
60/540,329 2 février 2004 (02.02.2004) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SIMONET, Frédéric** [FR/FR]; 9, rue de Provins, F-77131 Touquin (FR). **NICOLAS-MORGANTINI, Luc** [FR/FR]; 5, rue du Vignet, F-60810 Rully (FR).

(74) Mandataire : **CASALONGA, Axel**; Bureau D.A. Casalonga-Josse, 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION OF THE WATER-IN-WATER TYPE EMULSION BASED ON SURFACTANTS AND CATIONIC POLYMERS

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE DE TYPE EMULSION EAU-DANS-EAU A BASE DE TENSIOACTIFS ET DE POLYMERES CATIONIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition of the water-in-water type emulsion, comprising in a cosmetically acceptable medium, at least one surfactant, at least 2.25 wt. %, based on the total weight of the composition, of at least one water-soluble salt, at least 0.5 wt. %, based on the total weight of the composition, of at least one cationic polymer of molecular weight higher than 10<sup>5</sup>, in a weight ratio water-soluble salt(s)/cationic polymer(s) higher than 4.5. The invention also concerns the use of said composition for washing and conditioning keratinous materials, and in particular hair.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition cosmétique de type émulsion eau-dans-eau, comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un tensioactif, au moins 2,25 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins sel hydrosoluble, au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins polymère cationique d-, masse moléculaire en poids supérieure à 10<sup>5</sup>, en un rapport pondéral sel(s) hydrosoluble(s)/polymère(s) cationique(s) supérieur à 4,5. Elle concerne également l'utilisation de cette composition pour le lavage et le conditionnement des matières kératiniques, et en particulier des cheveux.



WO 2005/074869 A1

**Composition cosmétique de type émulsion eau-dans-eau à base de tensioactifs et de polymères cationiques**

5

La présente invention concerne une composition cosmétique de type émulsion eau-dans-eau, comprenant une association particulière tensioactif(s)/polymère(s) cationique(s)/sel(s) hydrosoluble(s), l'utilisation de ladite composition pour le lavage et le conditionnements des cheveux, et un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques mettant en œuvre cette composition.

Dans le domaine de la cosmétique, lorsqu'on mélange un tensioactif anionique et un polymère cationique en solution aqueuse, on observe généralement une séparation de phase associative. En effet, il se forme un complexe électrostatique avec les deux composés cationique et anionique, lequel complexe est insoluble et conduit à la formation d'un précipité. Un tiers composé, tel qu'un tensioactif amphotère, un alcool ou un sel, peut être ajouté pour éviter la formation du complexe et obtenir un système monophasique limpide.

Par ailleurs, lorsqu'on mélange deux polymères en solution aqueuse, on observe une séparation de phase ségrégative, c'est-à-dire qu'il se forme deux phases enrichies chacune en l'un des deux polymères, l'eau se répartissant entre les deux phases. Cette séparation est due à l'incompatibilité thermodynamique entre les deux polymères et elle est d'autant plus importante que les concentrations ou les masses molaires des polymères sont élevées.

Il n'existe donc aucun système permettant d'obtenir une phase dispersée liquide, enrichie en polymère cationique, dans un milieu tensioactif, notamment anionique.

La demanderesse a découvert de manière surprenante, que l'on pouvait obtenir des gouttelettes enrichies en polymère cationique dans un milieu tensioactif en mélangeant certaines quantités de polymère cationique et de sel hydrosoluble dans un milieu tensioactif. L'addition

du sel hydrosoluble permet d'éviter la formation de complexes insolubles entre le polymère cationique et le(s) tensioactif(s) du milieu. Ce type de système sera dénommé ci-après émulsion eau-dans-eau.

5 Les gouttelettes présentes dans cette émulsion ont une taille moyenne supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et de préférence inférieure à 100  $\mu\text{m}$  telle que mesurée par microscopie optique.

En outre, cette émulsion permet d'obtenir un nouveau mode de vectorisation des polymères cationiques et des agents cosmétiques sur  
10 les fibres kératiniques.

L'émulsion selon l'invention présente aussi de meilleures qualités d'écoulement, c'est-à-dire qu'elle ne s'écoule pas par paquets, ce qui est apprécié des consommateurs.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique de  
15 type émulsion eau-dans-eau, comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un tensioactif, une quantité adaptée d'au moins un sel hydrosoluble et une quantité adaptée d'au moins un polymère cationique de masse moléculaire en poids supérieure à  $10^5$ , en un rapport pondéral sel(s)  
20 hydrosoluble(s)/polymère(s) cationique(s) particulier.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition pour le lavage et le conditionnement des matière kératiniques telles que les cheveux.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement  
25 cosmétique des matières kératiniques mettant en œuvre la composition selon l'invention.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

30 Selon l'invention, la composition cosmétique de type émulsion eau-dans-eau, comprend dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable,

– au moins un tensioactif,

- au moins 2,25 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un sel hydrosoluble minéral ou organique, comportant, lorsqu'il est organique, de 1 à 7 atomes de carbone dans l'anion,
- 5       – au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un polymère cationique de masse moléculaire en poids supérieure à  $10^5$ ,

en un rapport pondéral sel(s) hydrosoluble(s)/polymère(s) cationique(s) supérieur ou égal à 4,5, de préférence allant de 4,5 à 19, mieux encore de 4,5 à 15.

Les tensioactifs utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être anioniques, amphotères, non ioniques ou cationiques.

A titre de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou en mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléther-sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylaryl-polyéthersulfates, les monoglycérade-sulfates ; les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates ; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les sulfoacétates d'alkyle ; les acylsarcosinates ; et les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle.

On peut également utiliser les esters d'alkyle en  $C_6$ - $C_{24}$  et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone. Parmi les

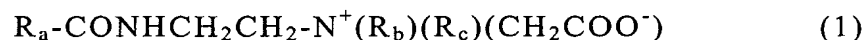
tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

En outre, on peut encore citer les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques cités ci-dessus, on préfère utiliser selon l'invention les sulfates d'alkyle, les alkyléther-sulfates comme le lauryléthersulfate de sodium, de préférence à 2 ou 3 moles d'oxyde d'éthylène, les alkyléthercarboxylates, les groupes alkyle comportant généralement de 6 à 24 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 16 atomes de carbone, sous la forme particulière de sels de sodium, de magnésium ou d'ammonium.

Les agents tensioactifs amphotères, convenant dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant, au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; on peut citer encore les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)-bétaïnes ou les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobétaïnes ; et leurs mélanges.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL<sup>®</sup>, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3<sup>ème</sup> édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinate et Amphocarboxypropionate de structures respectives (1) et (2) :



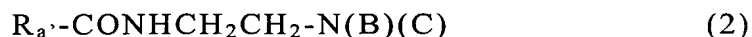
dans laquelle :

$R_a$  représente un groupe alkyle dérivé d'un acide  $R_a$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

$R_b$  représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

5  $R_c$  représente un groupe carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ ,

10 C représente  $\text{-(CH}_2\text{)}_z\text{-Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

X' représente le groupe  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  ou un atome d'hydrogène,

Y' représente  $\text{-COOH}$  ou le groupe  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$ ,

15  $R_{a'}$  représente un groupe alkyle d'un acide  $R_{a'}$ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en  $C_{17}$  et sa forme iso, un groupe en  $C_{17}$  insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

25 A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA.

Parmi les tensioactifs amphotères, on utilise de préférence les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )bétaïnes, les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )amidoalkyl( $C_6$ - $C_8$ )bétaïnes, les alkylamphomonoacétates ou alkylamphodiacétates et leurs mélanges.

30 Les agents tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition selon l'invention, sont des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi les alcools,

les alpha-diols, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides, les dérivés de N-alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)amines ou les oxydes de N-acyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)aminopropylmorpholine ; et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs non-ioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides.

A titre de tensioactif cationique, on peut notamment citer cationiques les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialcylbenzylammonium, de trialcylhydroxyalkylammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un tensioactif anionique associé éventuellement à un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou non ioniques.

Avantageusement, ces compositions contiennent au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif amphotère.

Les tensioactifs sont généralement présents en une quantité totale allant de 0,5 à 50 % en poids, de préférence de 4 à 50% en poids, encore plus préférentiellement de 4 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique.

5 Les sels hydrosolubles pouvant être utilisés dans la présente invention sont de préférence choisis parmi les sels hydrosolubles de métaux monovalents ou divalents, par exemple de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ou d'ammonium ou d'amines et des acides minéraux ou des acides carboxyliques. Les sels organiques comprennent de 1 à 7  
10 atomes de carbone dans l'anion.

A titre d'exemples de tels sels, on peut notamment citer chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium, le chlorure de monoéthanolamine, le citrate de sodium, le citrate d'ammonium, le  
15 sulfate de magnésium et les sels de sodium de l'acide phosphorique. De préférence, on utilise les sels de métaux monovalents et le chlorure de sodium est particulièrement préféré.

Par "hydrosoluble", on entend au sens de la présente invention un composé présentant à 25°C et sous pression atmosphérique, une  
20 solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 1% et de préférence supérieure ou égale à 2,5%.

Les sels hydrosolubles, y compris ceux présents comme adjuvants des matières premières utilisées, sont présents de préférence en une quantité allant de 2,25 à 30% en poids, mieux encore  
25 strictement supérieure à 3 % en poids, plus préférentiellement allant de 3,1 à 30% en poids, et encore plus préférentiellement de 3,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Par "polymère cationique", on entend tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en  
30 groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la



demande de brevet EP-A-0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

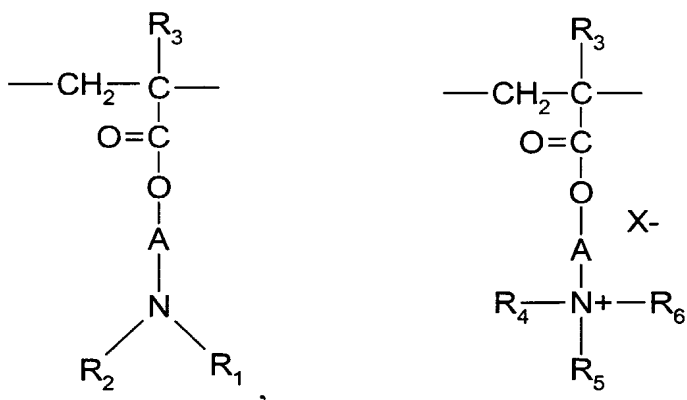
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

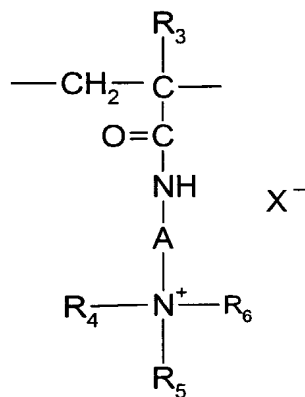
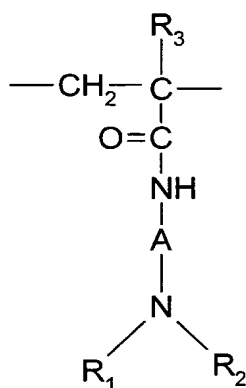
Les polymères cationiques utilisés ont une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à  $10^5$ , et de préférence comprise entre  $10^5$  et  $10^8$ .

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans la composition de la présente invention, sont ceux décrits dans les brevets français n<sup>os</sup> 2 505 348 et 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:





dans lesquelles:

5  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou éthyle ;

$R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe  $CH_3$  ;

10 les symboles A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

15  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle, et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure comme le chlorure ou le bromure.

20 Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par des groupes alkyle inférieur ( $C_1$ - $C_4$ ), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinyllactames tels  
25 que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,

5 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976,

- les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,

10 - les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non. Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone,

15 - les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl-diméthylamine, et

- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en  
20 particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un  
25 groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le  
brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les  
30 hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium, de diméthyldiallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat® L 200" et "Celquat® H 100" par la Société National Starch.

5 (4) Les polysaccharides cationiques décrits dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise, par exemple, des gommes de guar modifiées par un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyltriméthylammonium.

10 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C15, JAGUAR® C17 ou JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

15 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de groupes divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2 162 025 et 2 280 361.

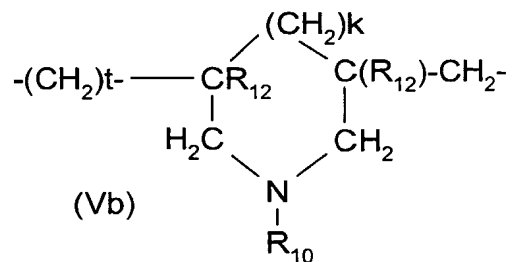
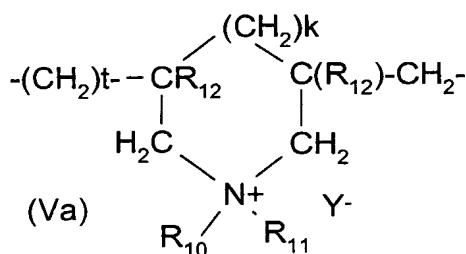
20 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un  
25 oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant  
30 utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alkylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2 252 840 et 2 368 508.

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes-polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alkylation par des agents bifonctionnels. On peut citer, par exemple, les polymères acide adipique/diakylaminohydroxyalkyl-dialkylènetriamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence un groupe méthyle, éthyle, propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1 583 363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl-diéthylène-triamine.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène-polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3 227 615 et 2 961 347.

(9) Les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant, comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant aux formules (Va) ou (Vb) :

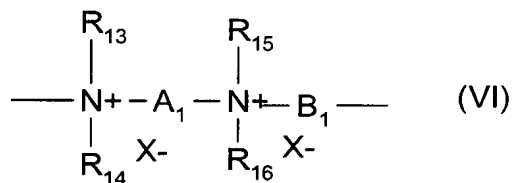


dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou alors R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2 080 759 et dans son certificat d'addition 2 190 406.

R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallyl-ammonium vendu sous la dénomination "MERQUAT® 100" par la société CALGON (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT® 550".

(10) Les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (VI) :



dans laquelle :

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des groupes aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des groupes hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément,

constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , linéaire ou ramifié, substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-CO-O-R_{17}-D$  ou  $-CO-NH-R_{17}-D$  où  $R_{17}$  est un

5 groupe alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

$A_1$  et  $B_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés

10 dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

$X^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15  $A_1$ ,  $R_{13}$  et  $R_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre, si  $A_1$  désigne un groupe alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_1$  peut également désigner un groupement :



20 dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



25  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de

30 pipérazine ;

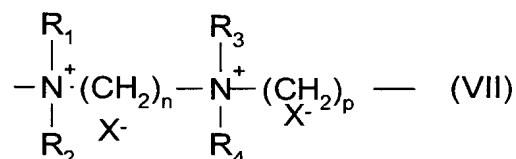
c) un reste de diamine bis-primaire de formule  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le groupe divalent  $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$  ;

d) un groupement uréylène de formule  $-NH-CO-NH-$  .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

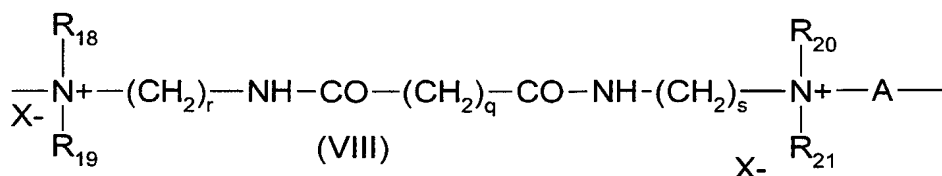
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 et 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un groupe alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (VIII) :



dans laquelle :

$R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$ , où  $p$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,



r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X<sup>-</sup> désigne un anion tel qu'un halogénure,

5 A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

10 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

(13) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de 15 l'acrylamide avec le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène-bisacrylamide.

20 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la 25 chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que les produits vendus sous la 30 dénomination "JR 400" par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium, vendus sous les dénominations MERQUAT<sup>®</sup> 100, MERQUAT<sup>®</sup> 550 et MERQUAT<sup>®</sup> S par la société CALGON, les

gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

5 Les polymères cationiques sont présents de préférence en une quantité allant de 0,5 à 10% en poids, mieux encore de 0,5 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition.

Par milieu cosmétiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec les matières kératiniques, telles les cheveux et la peau, mais aussi d'odeur, d'aspect et de toucher agréables.

10 Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable est constitué d'eau ou d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable choisi parmi les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol ou le n-butanol ; les polyols tels que le glycérol, le propylèneglycol et les polyéthylèneglycols ; et  
15 leurs mélanges.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement compris entre 2 et 11, et de préférence entre 3 et 10.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs classiques bien connus dans la technique, tels que  
20 des silicones volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques organomodifiées ou non ; des épaississants ou régulateurs de viscosité, naturels ou synthétiques ; des alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> ; des cires telles que les cires végétales ou des céramides ; des esters gras huileux tels que le myristate d'isopropyle ou les triglycérides ; des huiles minérales  
25 ou synthétiques telles que les  $\alpha$ -oléfines ; des vitamines ou provitamines ; des agents nacrants ; des agents de stabilisation du pH, des conservateurs ; et des colorants.

L'homme de métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des  
30 compositions de la présente invention.

Ces additifs sont généralement présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées à température ambiante, à savoir à une température de l'ordre de 20 à 25 °C. On verse la solution de polymère cationique dans la solution de tensioactif(s).

5 Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, par exemple comme shampoings conditionneurs.

10 Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, telles que les cheveux, qui consiste à appliquer une quantité efficace d'une composition telle que décrite ci-dessus, sur lesdites matières, à rincer après un éventuel temps de pose.

15 Les exemples suivants illustrent la présente invention. Les quantités indiquées ci-après sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition.

## 20 EXEMPLES

Les compositions 1 à 3, selon l'invention, ont été préparées à partir des ingrédients indiqués dans le tableau ci-dessous.

Les pourcentages indiqués dans le tableau ci-dessous sont exprimés en pourcentage de matières actives.

25

Composition	1	2	3
Lauryléthersulfate de sodium (2,2 moles d'oxyde d'éthylène)	5 %	12,5 %	4,3 %
Laurylbétaïne	-	2,5 %	-
Cocoylamidopropylbétaïne	10 %	-	8,6 %
Poly(chlorure de diméthyldiallyl- ammonium) <sup>(1)</sup> Mp = $4 \cdot 10^5$	1 %	-	0,4 %
Poly(chlorure de diméthyldiallyl- ammonium/acrylamide) <sup>(2)</sup> Mp = $5 \cdot 10^6$	-	0,5 %	-
Guar modifié cationique <sup>(3)</sup> Mp = $1,2 \cdot 10^6$	-	-	0,3 %
NaCl	5,7 %	6,7 %	3,3 %
Eau qsp	100 %	100 %	100 %
pH (ajusté avec HCl concentré)	7	7	5,1

<sup>(1)</sup> vendu sous la dénomination commerciale Merquat<sup>®</sup> 100 par la société NALCO.

<sup>(2)</sup> vendu sous la dénomination commerciale Merquat<sup>®</sup> 550 par la société NALCO.

5 <sup>(3)</sup> vendu sous la dénomination commerciale Jaguar<sup>®</sup> C13S par RHODIA CHIMIE.

10 Après mélange des ingrédients, il se forme des dispersions de gouttelettes contenant le(s) polymère(s) cationique(s), présentant une taille de l'ordre de 10  $\mu$ m, au sein de la matrice tensioactive.

Des photos faites au microscope optique Zeiss, Axioplan 2, grossissement de 20) ont été prises pour les trois dispersions (voir Fig. 1 à 3).

15 La Figure 1 correspond à la photo de la dispersion de l'exemple No 1,  
la Figure 2 correspond à la photo de la dispersion de l'exemple No 2,  
et

la Figure 3 correspond à la photo de la dispersion de l'exemple No 3.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique de type émulsion eau-dans-eau, comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable,  
5       au moins un tensioactif,  
      au moins 2,25% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un sel hydrosoluble minéral ou organique comportant, lorsqu'il est organique, de 1 à 7 atomes de carbone dans l'anion,  
10       au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un polymère cationique de masse moléculaire en poids supérieure à  $10^5$ ,  
      en un rapport pondéral sel(s) hydrosoluble(s)/polymère(s) cationique(s) supérieur ou égal à 4,5.
- 15       2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral sel(s) hydrosoluble(s)/polymère(s) cationique(s) est compris entre 4,5 et 19, de préférence entre 4,5 et 15.
- 20       3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le tensioactif est anionique, amphotère, non ionique ou cationique.
- 25       4. Composition cosmétique selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif anionique associé éventuellement à un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou non ioniques.
5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif amphotère.
- 30       6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi les sels de métaux alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléther-

sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates ; les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates ; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les sulfoacétates d'alkyle ; les acylsarcosinates ; et les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle ; les esters d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et d'acides polyglycoside-carboxyliques ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone.

7. Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi les sulfates d'alkyle, les alkyléther-sulfates, de préférence à 2 ou 3 moles d'oxyde d'éthylène, et les alkyléthercarboxylates, les groupes alkyle comportant de 6 à 24 atomes de carbone, sous la forme de sels de sodium, de magnésium ou d'ammonium.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le tensioactif amphotère est choisi parmi les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaines, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)bétaines, les alkylamphomonoacétates et les alkylamphodiacétates.

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le(s) tensioactif(s) en une quantité allant de 0,5 à 50 % en poids, de préférence de 4 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel hydrosoluble est choisi parmi les sels hydrosolubles de métaux monovalents ou divalents, ou d'ammonium ou d'amine, et des acides minéraux ou des acides organiques carboxyliques.

11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée en ce que le sel hydrosoluble est choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium, le chlorure de monoéthanolamine, le citrate de sodium, le citrate d'ammonium, le sulfate de magnésium et les sels de sodium de l'acide phosphorique.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le(s) sel(s) hydrosoluble(s) en une quantité allant de 2,25 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en poids du polymère cationique est comprise entre  $10^5$  et  $10^8$ .

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium et les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le(s) polymère(s) cationique(s) en une quantité allant de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu aqueux cosmétiquement acceptable est constitué d'eau ou d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi des silicones volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques organomodifiées ou non ; des épaississants ou régulateurs de viscosité, naturels ou synthétiques ; des alcools gras en  $C_{12}$ - $C_{30}$  ;



des cires ; des esters gras huileux ; des huiles minérales ou synthétiques ; des vitamines ou provitamines ; des agents nacrants ; des agents de stabilisation du pH, des conservateurs ; et des colorants.

5 18. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications, pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques.

10 19. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, comprenant l'application d'une quantité efficace d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, sur lesdites matières, à rincer après un éventuel temps de pose.

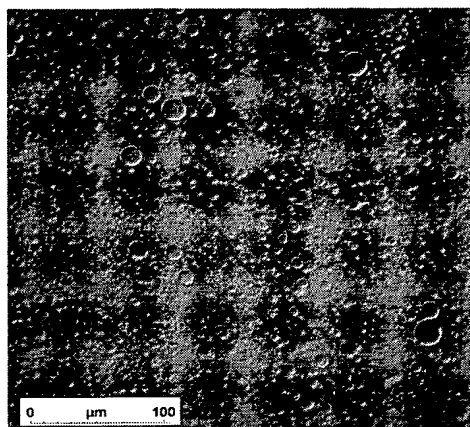


Fig. 1

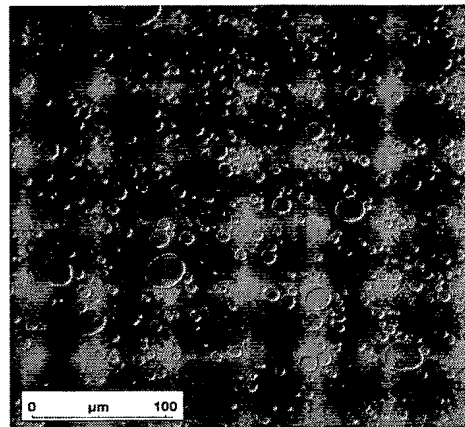


Fig. 2

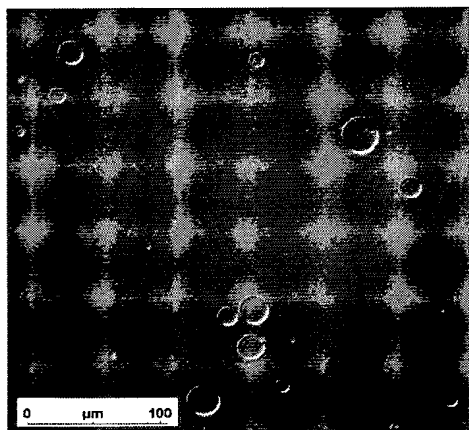


Fig. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003318

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 940 576 A (WALSH MICHAEL F) 10 July 1990 (1990-07-10)  examples 3,4	1-4,6,7, 9-16,18, 19
X	WO 02/22091 A (PROCTER & GAMBLE) 21 March 2002 (2002-03-21) examples 1,3	1-19
X	EP 1 025 839 A (OREAL) 9 August 2000 (2000-08-09) page 2, line 27 - line 51 page 3, line 15 - page 4, line 34 page 4, line 55 - page 10, line 5 page 10, line 18 - line 41 page 10, line 58 - page 11, line 12; examples	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2005

Date of mailing of the international search report

14/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loloiu, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/003318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4940576	A	10-07-1990	AR 230181 A1 01-03-1984
			AT 20308 T 15-06-1986
			AU 547782 B2 07-11-1985
			AU 1653983 A 12-01-1984
			BR 8303578 A 14-02-1984
			CA 1201386 A1 04-03-1986
			DE 3364062 D1 17-07-1986
			EP 0100164 A1 08-02-1984
			ES 8500736 A1 01-02-1985
			GB 2122898 A ,B 25-01-1984
			JP 1613694 C 15-08-1991
			JP 59021611 A 03-02-1984
			JP 63065044 B 14-12-1988
			NO 832463 A ,B, 09-01-1984
			NZ 204782 A 12-07-1985
			PH 18145 A 03-04-1985
			PT 76991 A ,B 01-08-1983
			ZA 8304936 A 27-02-1985
WO 0222091	A	21-03-2002	US 2002012646 A1 31-01-2002
			AU 8655901 A 26-03-2002
			CA 2421028 A1 21-03-2002
			CN 1545404 A 10-11-2004
			EP 1317241 A2 11-06-2003
			JP 2004508387 T 18-03-2004
			MX PA03002290 A 24-06-2003
			WO 0222091 A2 21-03-2002
EP 1025839	A	09-08-2000	FR 2788973 A1 04-08-2000
			AT 271375 T 15-08-2004
			DE 60012238 D1 26-08-2004
			EP 1025839 A1 09-08-2000
			ES 2225032 T3 16-03-2005
			US 6338842 B1 15-01-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No  
PCT/FR2004/003318

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/075

*Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB*

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 940 576 A (WALSH MICHAEL F) 10 juillet 1990 (1990-07-10)  exemples 3,4	1-4,6,7, 9-16,18, 19
X	WO 02/22091 A (PROCTER & GAMBLE) 21 mars 2002 (2002-03-21) exemples 1,3	1-19
X	EP 1 025 839 A (OREAL) 9 août 2000 (2000-08-09) page 2, ligne 27 - ligne 51 page 3, ligne 15 - page 4, ligne 34 page 4, ligne 55 - page 10, ligne 5 page 10, ligne 18 - ligne 41 page 10, ligne 58 - page 11, ligne 12; exemples	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loloiu, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003318

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4940576	A	10-07-1990	AR 230181 A1	01-03-1984
			AT 20308 T	15-06-1986
			AU 547782 B2	07-11-1985
			AU 1653983 A	12-01-1984
			BR 8303578 A	14-02-1984
			CA 1201386 A1	04-03-1986
			DE 3364062 D1	17-07-1986
			EP 0100164 A1	08-02-1984
			ES 8500736 A1	01-02-1985
			GB 2122898 A ,B	25-01-1984
			JP 1613694 C	15-08-1991
			JP 59021611 A	03-02-1984
			JP 63065044 B	14-12-1988
			NO 832463 A ,B,	09-01-1984
			NZ 204782 A	12-07-1985
			PH 18145 A	03-04-1985
			PT 76991 A ,B	01-08-1983
			ZA 8304936 A	27-02-1985
WO 0222091	A	21-03-2002	US 2002012646 A1	31-01-2002
			AU 8655901 A	26-03-2002
			CA 2421028 A1	21-03-2002
			CN 1545404 A	10-11-2004
			EP 1317241 A2	11-06-2003
			JP 2004508387 T	18-03-2004
			MX PA03002290 A	24-06-2003
			WO 0222091 A2	21-03-2002
EP 1025839	A	09-08-2000	FR 2788973 A1	04-08-2000
			AT 271375 T	15-08-2004
			DE 60012238 D1	26-08-2004
			EP 1025839 A1	09-08-2000
			ES 2225032 T3	16-03-2005
			US 6338842 B1	15-01-2002